

Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen durch Umsetzung von Azolen mit Phosgen.

Es ist bereits bekannt, dass man N,N'-Carbonyldiazole erhalten kann, indem man Azole mit
5 Phosgen umsetzt (siehe DE-AS 10 33 210 und Liebigs Ann. Chem. 1957, 609, 75). Dabei werden Tetrahydrofuran, andere Ether und aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe als mögliche Lösungsmittel beschrieben, insbesondere wird wasserfreies Tetrahydrofuran für die Reaktion verwendet. Hierbei wird eine Lösung des gesamten Azols in dem jeweiligen Lösungsmittel vorgelegt und dann das Phosgen eingeleitet. Die Umsetzung erfolgt bei Raumtemperatur. Auffällig ist die
10 geringe Konzentration des Azols in THF als Lösungsmittel von 2 bis 4 Gew.-%. In einem entsprechenden, aus Chem. Ber. 1963, 96, 3374 bekannten Verfahren werden unter Verwendung von THF-Benzol-Gemischen als Lösungsmittel Konzentrationen von etwa 7 Gew.-% erreicht.

Nach einem neueren Verfahren gemäß EP-A-692 476 können in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylolen, Chlorbenzolen oder Gemischen davon, die vor der Umsetzung jeweils
15 durch Andestillieren entwässert werden, bei Temperaturen von 50 bis 120°C etwas höhere Konzentrationen des Azols im Lösungsmittel erreicht werden. Beschrieben sind Konzentrationen im Bereich bis zu 12 Gew.-%. Hierbei wird zunächst das Lösungsmittel durch Andestillieren entwässert, dann das Azol zugegeben, dieses unter Erwärmung gelöst und dann Phosgen eingeleitet.

In der WO-A-00/14072 ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Carbonyldiimidazol aus
20 Imidazol und Phosgen bei einer Temperatur von 60 bis 80°C beschrieben, welches in ortho-, meta- oder para-Xylol, Mischungen daraus oder in Chlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt wird und bei dem das als Koppelprodukt anfallende Imidazol-Hydrochlorid als Schmelze durch Phasentrennung aus der erhaltenen Reaktionsmischung bei einer Temperatur größer 100°C abgetrennt wird. Die Umsetzung als solche wird durchgeführt, indem man Phosgen zu dem in Lösung vorgelegten Imidazol zudosiert.
25

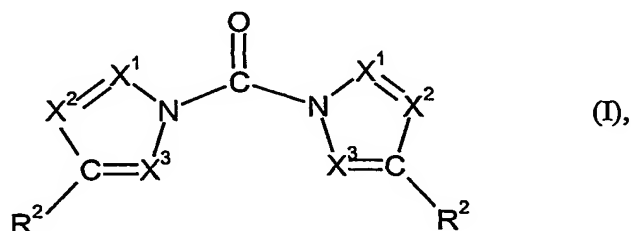
Aus der DE-A-198 33 913 ist ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen bekannt, bei dem unter Verwendung aromatischer Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder chlorierten Benzolen gearbeitet wird, die vorab durch Andestillieren entwässert werden. Wesentlich ist, dass das Azol, gelöst in einem der genannten aromatischen Lösungsmittel, und Phosgen parallel in
30 weiteres vorgelegtes Lösungsmittel zudosiert werden. Durch diese Art der Verfahrensführung ist es möglich, eine Konzentration des Azols von bis zu 33 Gew.-% zu erreichen. Da aber ein Teil des verwendeten Lösungsmittels mit den Reaktanden zugegeben wird, entfällt hier die Möglichkeit,

das gesamte Lösungsmittelvolumen in dem, für die Reaktion vorgesehenen Kessel azeotrop zu trocknen.

Sowohl bei dem Verfahren gemäß DE-A-198 33 913 als auch den zuvor beschriebenen Verfahren, die aromatische Lösungsmittel verwenden und die bei Temperaturen von über 50°C ablaufen, besteht die Gefahr, dass der bei der Reaktion entstehende Azol-Hydrochlorid-Niederschlag als zähe, klebrige Masse anfällt. Diese haftet fest an Gefäßwand und Rührer, wodurch die Rührbarkeit des Systems sehr erschwert wird. Die Schwergängigkeit des Rührens begrenzt dadurch die maximal mögliche Raum-Zeit-Ausbeute auf sehr geringe Werte. Bei der Verfestigung des Niederschlags gegen Ende der Phosgenzugabe entstehen harte Kugeln, die zudem am Reaktionsgefäß und seinen Einbauten (z.B. Rührer, Tauchrohre etc.) Beschädigungen verursachen können.

Es besteht deshalb das Bedürfnis nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen, bei dem derartige, klebrige und Probleme verursachende Azol-Hydrochlorid-Niederschläge nicht auftreten und ferner keine hohen Reaktionstemperaturen erforderlich sind, welche die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch hohe Energiekosten verringern würden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen der allgemeinen Formel (I)



wobei entweder

X¹, X² und X³ unabhängig voneinander jeweils für CR¹ oder Stickstoff stehen, wobei R¹ Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl bedeutet und

R² Wasserstoff bedeutet,

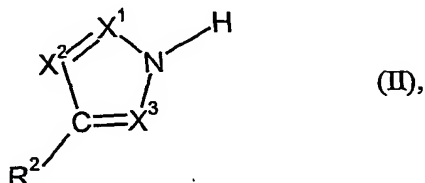
oder

X¹ und X³ für CR¹ stehen, wobei der in X¹ befindliche Rest R¹ Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl bedeutet und der in X³ befindliche Rest R¹ gemeinsam mit R² eine -CH=CH-CH=CH-Brücke bildet, und

- 3 -

X^2 für CR^1 oder Stickstoff steht, wobei R^1 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet,

durch Umsetzung von Azolen der allgemeinen Formel (II),



5 in der die verwendeten Reste und Symbole die für die allgemeine Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

mit Phosgen in einem polaren Lösungsmittel, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass

10 (i) ein polares Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen und chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln verwendet wird, welches einen maximalen Wassergehalt von 0,5 Gew.-% besitzt, und

(ii) dass man das Azol der allgemeinen Formel (II) sowie das Phosgen in dieses Lösungsmittel so eindosiert, dass in der Zeit, in der 1 mol Azol der allgemeinen Formel (II) eindosiert wird, gleichzeitig 0,17 bis 0,34 mol Phosgen eindosiert werden.

15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren entsteht und verbleibt das bei der Reaktion ausfallende Azol-Hydrochlorid, wie z.B. das Imidazolhydrochlorid, im Gegensatz zu dem in der DE-A-198 33 913 beschriebenen Verfahren immer als gut rührbarer, kristalliner Niederschlag, der keine Anbackungen und Verklebungen an Rührer oder Gefäßwand bildet. Durch den dispersen Habitus des Niederschlags ist der Rührwiderstand deutlich geringer als bei nicht erfindungsgemäßer Arbeitsweise. Man kann deshalb erfindungsgemäß deutlich höhere Reaktanden-Konzentrationen als bisher anwenden, was eine deutlich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber dem Stand der Technik zur Folge hat. Im Verfahren der DE-A-198 33 913 wird eine Reaktandenkonzentration von 28 bis 33 Gew.-% angegeben, während man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Reaktandenkonzentrationen von über 40 Gew.-% und damit erheblich verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten erhält. Auch können Beschädigungen des Reaktors und seiner Einbauten durch harte Azol-Hydrochlorid-Konglomerate ausgeschlossen werden.

20

25

Darüber hinaus zeigt das erfindungsgemäße Verfahren eine sehr geringe Empfindlichkeit gegenüber einer Überphosgenierung, die bei anderen Verfahren zu Verfärbungen des isolierten Produkts führt.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren können entweder zwei verschiedene oder aber auch nur ein einziges Azol der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden. Im ersten Fall wird ein N,N'-Carbonyldiazol der Formel (I) erhalten, bei dem die beiden Azolringe verschieden sind. Im zweiten Fall entsteht ein N,N'-Carbonyldiazol mit zwei identischen Azolringen. Diese zweite Durchführungsvariante ist die bevorzugte.

- 10 Bevorzugt werden weiterhin Azole eingesetzt, bei denen in den allgemeinen Formeln (I) und (II) ein oder zwei der Molekülteile X^1 , X^2 und X^3 für Stickstoff stehen. Außerdem ist es bevorzugt, dass X^1 für CH, X^2 für Stickstoff und X^3 für CR^1 stehen, wobei R^1 und R^2 gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden.

Besonders bevorzugt setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren Imidazol, Benzimidazol, Pyrazol oder 1,2,4-Triazol als Azol der allgemeinen Formel (II) ein. Ganz besonders bevorzugt ist Imidazol.

- 15 Die genannten Azole der allgemeinen Formel (I) sind entweder käuflich erhältlich oder aber nach bekannten Verfahren des Standes der Technik herstellbar.

Phosgen kann in üblicher technischer Qualität eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, insgesamt pro mol Azol der allgemeinen Formel (II) 0,2 bis 0,3 mol, bevorzugt 0,22 bis 0,27 mol, insbesondere 0,24 bis 0,26 mol Phosgen, einzusetzen.

- 20 Das einzusetzende polare Lösungsmittel muss aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen und chlorierten aliphatischen Lösungsmittel stammen.

- 25 Als Ether kommen beispielsweise lineare oder cyclische aliphatische Ether und Diether, insbesondere MTBE, Dimethylether, Diethylether, Dibutylether, THF, 2-Methyl-THF, 2,5-Dimethyl-THF, Dioxan, Ethylenglycoldimethylether oder Ethylenglycoldiethylether, aromatische Ether, insbesondere Anisol und chlorierte Derivate des Anisols sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel zum Einsatz.

Als Ketone können beispielsweise lineare oder cyclische aliphatische Ketone, insbesondere Aceton, 2-Butanon, Diethylketon, Dipropylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon oder Cycloheptanon, sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden.

- 30 Als chlorierte aliphatische Lösungsmittel können beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform und 1,2-Dichlorethan eingesetzt werden.

Das eingesetzte polare Lösungsmittel aus der oben genannten Gruppe besitzt einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt von maximal 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt von maximal 0,1 Gew.-% und insbesondere von maximal 0,05 Gew.-%. Lösungsmittel mit diesem Wassergehalt sind entweder käuflich oder aber durch entsprechendes Andestillieren/Trocknen erhältlich.

- 5 Das verwendete Azol der allgemeinen Formel (II) kann in Form einer Lösung oder einer Suspension in den vorgenannten Lösungsmitteln, wobei diese Lösung oder Suspension geeigneterweise eine Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 80°C besitzt, oder als Schmelze eindosiert werden. Durch diese Art der Dosierung wird die Kontrolle der Dosiergeschwindigkeit erleichtert.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 40 bis 80°C, insbesondere bei 40 bis 65°C durchgeführt.

- Es ist ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass man das Azol der allgemeinen Formel (II) sowie das Phosgen simultan zu dem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen und chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln so zudosiert, dass in der Zeit, in der 1 mol Azol der allgemeinen Formel (II) eindosiert wird, gleichzeitig 0,17 bis 0,34 mol, bevorzugt 0,2 bis 0,3 mol, insbesondere 0,24 bis 0,28 mol Phosgen eindosiert werden.
- 15

Hierbei kann so vorgegangen werden, dass im Reaktionsgefäß zunächst ausschließlich eine gewisse Menge des polaren Lösungsmittels vorgelegt wird und das Azol sowie Phosgen wie oben angegeben eindosiert werden.

- In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform werden im Reaktionsgefäß bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% der Gesamtmenge des Azols in Form einer Lösung oder Suspension im Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend die weitere Menge des Azols und das Phosgen gleichzeitig wie angegeben zudosiert. Durch diese Vorgehensweise kann vermieden werden, dass zu Beginn der Reaktion Phosgen in einem deutlichen molaren Überschuss zum Azol (molares Verhältnis Phosgen:Azol = 0,3 oder höher) vorliegt. Solche Molverhältnisse begünstigen eine Zersetzung des Azols unter Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches.
- 20
- 25

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, nach dem gleichzeitigen Zudosieren der Reaktanden das Reaktionsgemisch noch einige Zeit im Bereich von 30 Minuten bis 5 Stunden bei gleicher Temperatur nachzurühren.

- Zwecks Aufarbeitung schwemmt man das Reaktionsgemisch aus dem Reaktionsgefäß in eine Filtriervorrichtung aus. Da das Azol-Hydrochlorid auch nach Ende der Dosierung von Azol der Formel (II) und Phosgen als kristalliner Niederschlag vorliegt, gelingt dies leicht und vollständig. Dann wird der gebildete Azol-Hydrochlorid-Niederschlag bei 20 bis 100°C, bevorzugt bei 40 bis
- 30

80°C, durch Filtration abgetrennt. Auch diese Filtration gelingt aufgrund der kristallinen Konsistenz des Niederschlages in kurzen Filtrationszeiten gut. Das N,N'-Carbonyldiazol kann aus der bei der Azol-Hydrochlorid-Abtrennung erhaltenen Mutterlauge isolieren werden, indem man die Mutterlauge auf +40 bis -70°C, bevorzugt auf +25 bis -20°C abkühlt und das dabei auskristallisierende Produkt
 5 abfiltriert. Das Produkt fällt so in gut kristallisierter Form in Reinheiten von mindestens 90 %, bevorzugt mindestens 95 % an.

Ebenso ist es möglich, die Mutterlauge nach der Azolhydrochlorid-Abtrennung vollständig einzuziehen und damit vom Lösungsmittel zu befreien. Das so erhaltene N,N'-Carbonyldiazol besitzt ebenfalls eine Reinheit von mindestens 90 %, bevorzugt von mindestens 95 %.

10 Die Hälfte des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Azols fällt als Azol-Hydrochlorid an. Dieses kann wieder in das freie Azol überführt und somit in die Reaktion recycelt werden. Auf diesem Weg ist es möglich, eine Verdoppelung der Ausbeute an N,N'-Carbonyldiazol, bezogen auf das eingesetzte Azol, zu erreichen.

Die Wiedergewinnung von Azolen aus Azolhydrochloriden kann gemäß DE-A-198 33 913
 15 beispielsweise so durchgeführt werden, dass man die bei der Synthese der N,N'-Carbonyldiazole entstandenen Azolhydrochloride mit einer Verbindung der Formel (III)



in der

n der Wertigkeit von M entspricht,

20 M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht und

R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

umsetzt.

Diese Umsetzung erfolgt in einem Lösungsmittelgemisch aus einerseits einem aromatischen Lösungsmittel wie beispielsweise Benzol, Toluol, einem Xylol, Monochlorbenzol, einem Dichlorbenzol,
 25 einem Trichlorbenzol oder Gemischen davon, und andererseits einem Lösungsmittel der Formel



in der

R⁴ die bei Formel (III) angegebene Bedeutung hat,

In den Formeln (III) und (IV) steht R^4 vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, in Formel (III) steht M vorzugsweise für Lithium, Natrium oder Kalium.

Es ist vorteilhaft, nach der Umsetzung des Azol-Hydrochlorids mit der Verbindung der Formel (III) die gesamte Verbindung der Formel (IV), auch die bei der Reaktion von Azol-Hydrochlorid und der Verbindung der Formel (III) entstandene Verbindung der Formel (IV) abzudestillieren, das entstandene Salz MCl_n bei normaler oder erhöhter Temperatur abzufiltrieren und das gewonnene Azol nach Abtrennung des aromatischen Lösungsmittels zur erfindungsgemäßen N,N'-Carbonyldiazol-Synthese einzusetzen.

Diese Vorgehensweise gelingt besonders gut, wenn man als Verbindung der Formel (III) LiOH, NaOH oder KOH in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser (das ist eine Verbindung der Formel (IV) mit R^4 = Wasserstoff) und Chlorbenzol, Toluol, Xylol oder 2-Methyltetrahydrofuran einsetzt und das Wasser durch Azeotrop-Destillation entfernt, z.B. indem man es an einem Wasserabscheider abtrennt, oder aber, wenn man als Verbindung der Formel (III) Natriummethylat in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol einerseits und Chlorbenzol oder Xylol andererseits einsetzt und das Methanol durch Destillation abtrennt, z.B. indem man es aus dem Gemisch über eine wirksame Kolonne abdestilliert.

Zusammenfassend lässt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Paralleldosierung von Azol und Phosgen unter Einsatz eines polaren Lösungsmittels aus der Gruppe der Ether, Ketone und chlorierten aliphatischen Lösungsmittel das als Nebenprodukt anfallende Azol-Hydrochlorid zuverlässig in einer nicht klebrigen Konsistenz erzeugen. Hierdurch können die Rheologeneigenschaften der Reaktionslösung verbessert und damit höhere Konzentrationen an Reaktanden und entsprechend höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Gleichzeitig wird die leichte Entfernung des Azol-Hydrochlorids aus dem Reaktionsgefäß sichergestellt, und Beschädigungen durch verhärtete Azolhydrochloride werden ausgeschlossen. Auch die Filtrationszeiten sind aufgrund des verbesserten Filtrationsverhaltens des Azolhydrochlorids überraschend kurz. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verwendung eines polaren Lösungsmittels ist die sehr geringe Empfindlichkeit des Reaktionssystems bezüglich eventuell auftretender Phosgenüberschüsse während oder am Ende der Reaktion: Gegenüber Verfahren des Standes der Technik wird sowohl die Konsistenz des kristallinen Azol-Hydrochlorid Niederschlags als auch die Farbe des aus der Reaktionsmischung gewonnenen N,N'-Carbonyldiazols durch geringe Phosgenüberschüsse nicht oder nur minimal beeinflusst.

Beispiele**Beispiel 1 (erfindungsgemäß)**

In einem Kolben werden 120 g trockenes THF vorgelegt, das auf 60°C aufgeheizt wird. Von einer auf 62°C erhitzten Lösung aus 250 g Imidazol in 165 g trockenem THF werden 33 ml in das Reaktionsgefäß dosiert. Danach werden bei 60°C die restliche Menge der zuvor genannten Lösung
5 gleichmäßig in 1,75 h mit einer Geschwindigkeit von 216 g/h und simultan dazu 96 g Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 55 g/h in das Reaktionssystem eindosiert.

Anschließend wird die Zuleitung der Imidazol-Lösung mit 40 g THF gespült, wobei die Spüllösung ebenfalls in den Reaktionskolben überführt wird. Es wird 1,5 h bei 60°C nachgerührt.
10 Um eine phosgenfreie Reaktionsmischung sicherzustellen, werden bei 750 mbar und 55°C 19 g Lösungsmittel abdestilliert und verworfen. Das als Nebenprodukt entstehende Imidazolhydrochlorid (isoliertes Trockengewicht: 209 g) wird durch Filtration bei 60°C entfernt, wobei der Filterkuchen mit 100 g auf 60°C erhitztem THF nachgewaschen wird. Aus den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel bei 45°C und 20 mbar entfernt. Es werden 130 g Carbonylbisimidazol
15 einer Reinheit von 98,2 %, entsprechend einer Ausbeute von 86 % der Theorie erhalten.

Beispiel 2 (Vergleich)

In einen Kolben werden 250 g Imidazol in 285 g trockenem THF vorgelegt. Die Mischung wird auf 60°C geheizt. Bei dieser Temperatur werden 92 g Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 55 g/h in den Kolben eindosiert. Man erhält an diesem Punkt eine so dicke Suspension, dass nur noch
20 Teile des Reaktionsgemisches von dem Rührer durchmischt werden. Der Versuch muss daher an dieser Stelle abgebrochen und der Inhalt des Kolbens verworfen werden.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

In einem Kolben werden 218 g trockenes Aceton vorgelegt, das auf 45°C aufgeheizt wird. Von einer auf 47°C erhitzten Lösung aus 125 g Imidazol in 120 g trockenem Aceton werden 20 ml in
25 das Reaktionsgefäß dosiert. Danach werden bei 45°C die restliche Menge der zuvor genannten Imidazol-Lösung gleichmäßig in 1,75 h mit einer Geschwindigkeit von 132 g/h und simultan dazu 48 g Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 28 g/h in den Kolben eindosiert. Anschließend wird die Zuleitung der Imidazol-Lösung mit 30 g Aceton gespült, wobei die Spüllösung ebenfalls in den Reaktionskolben überführt wird. Es wird 1,5 h bei 45°C nachgerührt.

30 Um eine phosgenfreie Reaktionsmischung sicherzustellen, werden bei 770 mbar und 45°C 19 g Lösungsmittel abdestilliert und verworfen.

Das als Nebenprodukt entstehende Imidazolhydrochlorid (isoliertes Trockengewicht: 102 g) wird durch Filtration bei 45°C entfernt, wobei der Filterkuchen mit 50 g auf 45°C aufgeheiztem Aceton nachgewaschen wird.

Die vereinigten Filtrate werden auf 0°C gekühlt und 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt.

- 5 Das ausfallende Carbonylbisimidazol wird durch Filtration abgetrennt, wobei der Niederschlag nochmals mit 30 g auf 0°C gekühltem Aceton verdrängt wird.

Eine Trocknung des Niederschlags bei 45°C und 20 mbar liefert 53,7 g Carbonylbisimidazol einer Reinheit von 97,5 % entsprechend einer Ausbeute von 71 % der Theorie.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- 10 In einem Kolben werden 120 g trockenes THF vorgelegt, das auf 60°C aufgeheizt ist. Von einer auf 62°C erhitzten Lösung aus 250 g Imidazol in 165 g trockenem THF werden 8 ml in das Reaktionsgefäß dosiert. Danach wird bei 60°C die restliche Menge der zuvor genannten Imidazol Lösung gleichmäßig in 1,75 h mit einer Geschwindigkeit von 234 g /h und simultan dazu 91 g Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 52 g/h in den Kolben eindosiert. Anschließend wird die
- 15 Zuleitung der Imidazol-Lösung mit 40 g THF gespült, wobei die Spüllösung ebenfalls in den Reaktionskolben überführt wird. Es wird 1,5 h bei 60°C nachgerührt.

Um eine phosgenfreie Reaktionsmischung sicherzustellen, wird bei 750 mbar und 55°C 17 g Lösungsmittel abdestilliert und verworfen.

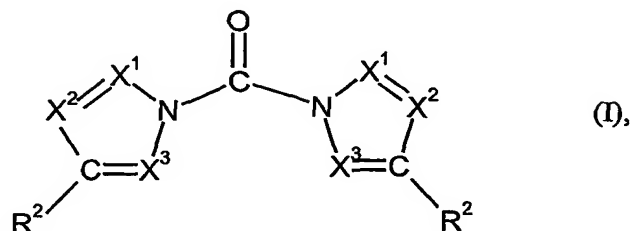
- 20 Das als Nebenprodukt entstehende Imidazolhydrochlorid (isoliertes Trockengewicht: 185 g) wird durch Filtration bei 60°C entfernt, wobei der Filterkuchen mit 100 g auf 60°C aufgeheiztem THF nachgewaschen wird.

Die vereinigten Filtrate werden auf 0°C gekühlt und 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Das ausfallende Carbonylbisimidazol wird durch Filtration abgetrennt, wobei der Niederschlag nochmals mit 50 g auf 0°C gekühltem THF verdrängt wird.

- 25 Eine Trocknung des Niederschlags bei 45°C und 20 mbar liefert 107 g Carbonylbisimidazol einer Reinheit von 92,8 % entsprechend 67 % der Theorie.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von N,N'-Carbonyldiazolen der allgemeinen Formel (I)



wobei entweder

- 5 X^1 , X^2 und X^3 unabhängig voneinander jeweils für CR^1 oder Stickstoff stehen, wobei R^1 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet und

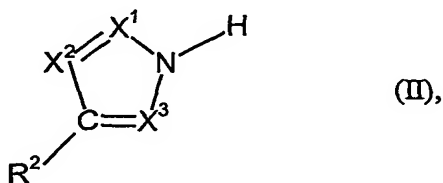
R^2 Wasserstoff bedeutet,

oder

- 10 X^1 und X^3 für CR^1 stehen, wobei der in X^1 befindliche Rest R^1 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet und der in X^3 befindliche Rest R^1 gemeinsam mit R^2 eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bildet, und

- 15 X^2 für CR^1 oder Stickstoff steht, wobei R^1 Wasserstoff oder geradkettiges oder verzweigtes C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet,

durch Umsetzung von Azolen der allgemeinen Formel (II),



in der die verwendeten Reste und Symbole die für die allgemeine Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

- 20 mit Phosgen in einem polaren Lösungsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- (i) ein polares Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen und chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln verwendet wird, welches einen Wassergehalt von maximal 0,5 Gew.-% besitzt, und
- (ii) dass man Azol der allgemeinen Formel (II) sowie das Phosgen in dieses Lösungsmittel so eindosiert, dass in der Zeit, in der 1 mol Azol der allgemeinen Formel (II) eindosiert wird, gleichzeitig 0,17 bis 0,34 mol Phosgen eindosiert werden.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass entweder zwei verschiedene oder aber auch nur ein einziges Azol der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder zwei Azole der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, bei denen unabhängig voneinander ein oder zwei der Molekülteile X^1 , X^2 und X^3 für Stickstoff stehen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder zwei Azole der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird, bei denen unabhängig voneinander X^1 für CH, X^2 für Stickstoff und X^3 für CR^1 stehen, wobei R^1 und R^2 gemeinsam eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke bilden.
- 15
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Imidazol, Benzimidazol, Pyrazol oder 1,2,4-Triazol als Azol der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden.
- 20 6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass insgesamt pro mol Azol der allgemeinen Formel (II) 0,2 bis 0,3 mol, bevorzugt 0,22 bis 0,27 mol, insbesondere 0,24 bis 0,26 mol Phosgen, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Ether lineare oder cyclische aliphatische Ether und Diether, insbesondere MTBE, Dimethylether, Diethylether, Dibutylether, THF, 2-Methyl-THF, 2,5-Dimethyl-THF, Dioxan, Ethylenglycoldimethylether oder Ethylenglycoldiethylether, aromatische Ether, insbesondere Anisol und chlorierte Derivate des Anisols zum Einsatz sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden.
- 25
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Ketone lineare oder cyclische aliphatische Ketone, insbesondere Aceton, 2-Butanon,
- 30

Diethylketon, Dipropylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon oder Cycloheptanon, sowie Gemische der vorgenannten Lösungsmittel eingesetzt werden.

- 5 9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als chlorierte aliphatische Lösungsmittel Methylenchlorid, Chloroform oder 1,2-Dichlorethan eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das polare Lösungsmittel einen Wassergehalt von maximal 0,2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 Gew.-% und insbesondere 0,05 Gew.-% besitzt.
- 10 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Azol der allgemeinen Formel (II) sowie das Phosgen simultan zu dem polaren Lösungsmittel aus der Gruppe bestehend aus Ethern, Ketonen und chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln so zudosiert, dass in der Zeit, in der 1 mol Azol der allgemeinen Formel (II) eindosiert wird, gleichzeitig 0,2 bis 0,3 mol, insbesondere 0,24 bis 0,28 mol Phosgen eindosiert werden.
- 15 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man im Reaktionsgefäß bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% der Gesamtmenge des Azols der allgemeinen Formel (II) in Form einer Lösung oder Suspension im Reaktionsgefäß vorlegt und anschließend die weitere Menge des Azols und das Phosgen simultan wie in Anspruch 1 und 10 angegeben zudosiert.
- 20 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-12, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch so aufarbeitet, dass man den gebildeten Azol-Hydrochlorid-Niederschlag bei 20 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 80°C durch Filtration abtrennt und aus dem Filtrat N,N'-Carbonyldiazol isoliert, indem man die Mutterlauge auf +40 bis -70°C, bevorzugt auf +25 bis -20°C, abkühlt und das dabei auskristallisierende Produkt abfiltriert.
- 25 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch so aufarbeitet, dass man den gebildeten Azol-Hydrochlorid-Niederschlag bei 40 bis 80°C wie in Anspruch 13 angegeben durch Filtration abtrennt und das Filtrat vollständig einengt und damit das Lösungsmittel entfernt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D233/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 33 210 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 3 July 1958 (1958-07-03) cited in the application column 1, line 14 - column 1, line 19; examples 1,3	1-14
Y	WO 00/06551 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SCHERER, JOHANNES; KLAUSENER, ALEXANDER; SOE) 10 February 2000 (2000-02-10) cited in the application examples 1,2,4	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2005

Date of mailing of the international search report

06/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menegaki, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013876

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1033210	B	03-07-1958	NONE	
WO 0006551	A	10-02-2000	DE 19833913 A1	03-02-2000
			AU 5160599 A	21-02-2000
			CA 2338631 A1	10-02-2000
			CN 1311781 A	05-09-2001
			WO 0006551 A1	10-02-2000
			EP 1100784 A1	23-05-2001
			HU 0103373 A2	28-12-2001
			JP 2002521474 T	16-07-2002
			PL 345697 A1	02-01-2002
			US 6392057 B1	21-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013876

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D233/60

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 33 210 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 3. Juli 1958 (1958-07-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 14 - Spalte 1, Zeile 19; Beispiele 1,3	1-14
Y	WO 00/06551 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; SCHERER, JOHANNES; KLAUSENER, ALEXANDER; SOE) 10. Februar 2000 (2000-02-10) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2,4	1-14

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Menegaki, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
--	-------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------

DE 1033210	B	03-07-1958	KEINE		
WO 0006551	A	10-02-2000	DE	19833913 A1	03-02-2000
			AU	5160599 A	21-02-2000
			CA	2338631 A1	10-02-2000
			CN	1311781 A	05-09-2001
			WO	0006551 A1	10-02-2000
			EP	1100784 A1	23-05-2001
			HU	0103373 A2	28-12-2001
			JP	2002521474 T	16-07-2002
			PL	345697 A1	02-01-2002
			US	6392057 B1	21-05-2002